

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-021872

(43)Date of publication of application : 21.01.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/312  
C08L 27/12  
C08L 65/00  
C08L 71/08  
C08L 79/08  
C08L 83/04  
H01L 21/768

(21)Application number : 10-233108

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 19.08.1998

(72)Inventor : HASEGAWA TOSHIAKI

(30)Priority

Priority number : 10119375 Priority date : 28.04.1998 Priority country : JP

(54) LOW-DIELECTRIC CONST. RESIN COMPSN., METHOD OF FORMING LOW-DIELECTRIC CONST. INSULATION FILM AND MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an insulation film material having a superior heat resistance and low dielectric const. by means that a low dielectric const. resin compsn. for insulation films of a semiconductor device contains an Si-based porous film material and low dielectric const. film material.

**SOLUTION:** The low dielectric const. resin compsn. for insulation films of a semiconductor device contains as an Si-based porous film material at least one of alkoxysilane polymers shown by a general formula  $R_pSi(OR)_{4-p}$ , pref. at least one of alkoxysilane compd. polymers shown by a general formula 1-10 wt.% and diluent wherein R is alkyl group, including substd. groups, R' is alkyl group, p is 0, 1 or 2, and when p is 2, R may be the same or different from each other. Thus it is possible to form a low dielectric const. insulation film having a low dielectric const. and superior heat resistance, resulting in that the capacitance between wirings is remarkably reduced and a semiconductor device superior in heat resistance is obtd.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-21872

(P2000-21872A)

(43)公開日 平成12年1月21日(2000.1.21)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 L 21/312		H 0 1 L 21/312	C 4 J 0 0 2
C 0 8 L 27/12		C 0 8 L 27/12	5 F 0 3 3
65/00		65/00	5 F 0 5 8
71/08		71/08	
79/08		79/08	

審査請求 未請求 請求項の数35 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平10-233108

(22)出願日 平成10年8月19日(1998.8.19)

(31)優先権主張番号 特願平10-119375

(32)優先日 平成10年4月28日(1998.4.28)

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 長谷川 利昭

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74)代理人 100094053

弁理士 佐藤 隆久

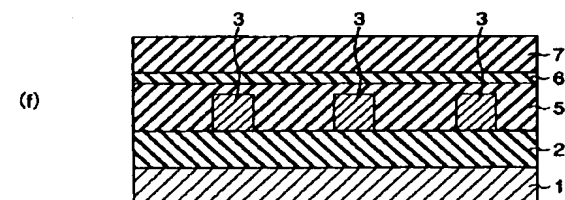
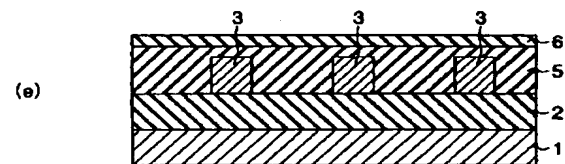
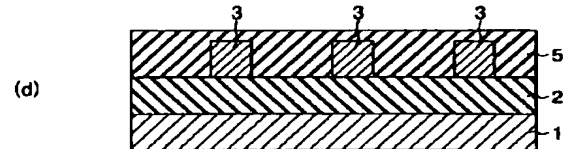
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低誘電率樹脂組成物、低誘電率絶縁膜形成方法および半導体装置の製造方法

(57)【要約】

【課題】低誘電率かつ耐熱性に優れる低誘電率絶縁材料、該絶縁材料を用いる低誘電率絶縁膜の形成方法、及び該低誘電率絶縁膜を層間絶縁膜とし、微細配線構造を有し、配線間の静電容量の小さな信頼性の高い半導体装置を提供する。

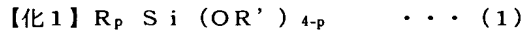
【解決手段】シリコン系多孔質膜材料および低誘電率膜材料を含有する、半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物、該低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50～200℃で乾燥し、次いで300～500℃で焼成する低誘電率絶縁膜の形成方法、及びシリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料を含有する低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50～200℃で乾燥し、次いで300～500℃で焼成することにより、低誘電率絶縁膜を層間絶縁膜として形成する工程を有する半導体装置の製造方法。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリコン系多孔質膜材料および低誘電率膜材料を含有する、半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物。

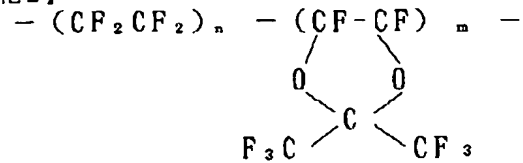
【請求項 2】 前記シリコン系多孔質膜材料は、一般式 (1)



(式中、R は、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R' はアルキル基を表し、p は 0、1 または 2 を表す。また、p が 2 のとき、R は同一でも相異なってもよい。) で表されるアルコキシシランの重合体である、請求項 1 記載の低誘電率樹脂組成物。

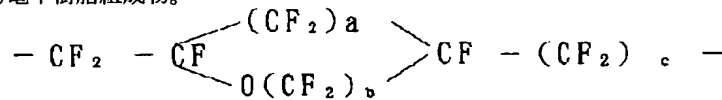
【請求項 3】 前記低誘電率膜材料は、分子中に化 2

【化 2】



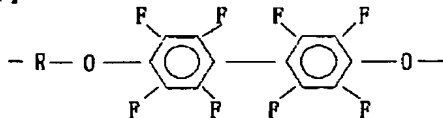
(式中、m、n は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 3

【化 3】



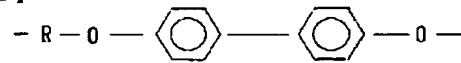
(式中、a、b および c は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 4

【化 4】



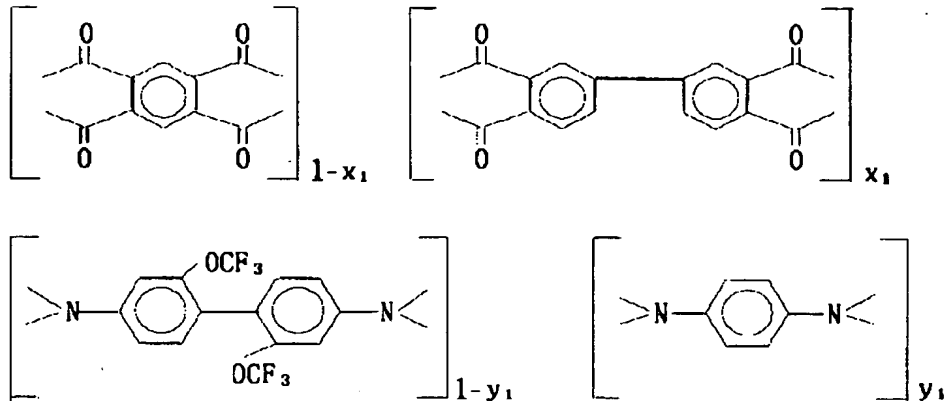
で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 5

【化 5】



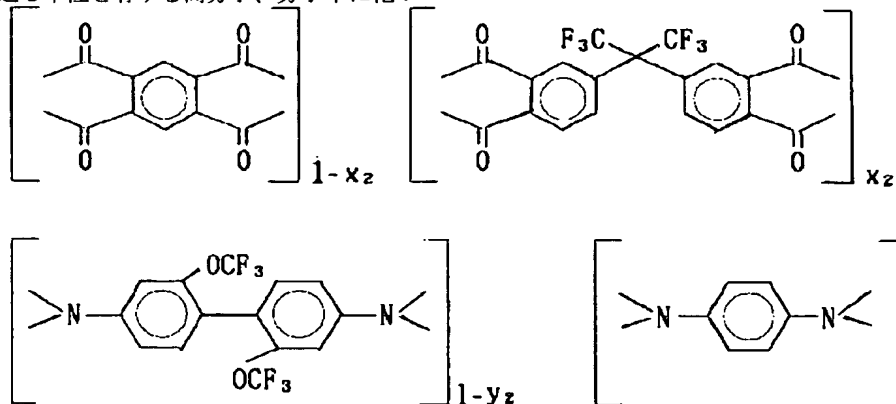
で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 6

【化 6】



(式中、x<sub>1</sub>、y<sub>1</sub> は、0 以上 1 以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 7

【化 7】



(式中、x<sub>2</sub>、y<sub>2</sub> は、0 以上 1 以下の数を表す。) で 50 表される繰り返し単位を有する高分子、環状フッ素樹

脂、テフロン、フッ化アリールエーテル樹脂、アリールエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物およびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる1種または2種以上である、請求項1記載の低誘電率樹脂組成物。

【請求項4】前記シリコン系多孔質膜材料と前記低誘電率膜材料との混合比は、6:4～4:6である、請求項1記載の低誘電率樹脂組成物。

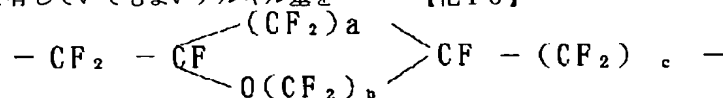
【請求項5】シリコン系多孔質膜材料、低誘電率膜材料およびシランカップリング剤を含有する、半導体装置の絶縁膜用の低誘電率樹脂組成物。

【請求項6】前記シリコン系多孔質膜材料は、一般式

(1)

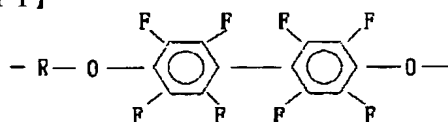
【化8】  $R_p Si(OR')_{4-p} \cdots (1)$

(式中、Rは、置換基を有していてもよいアルキル基を

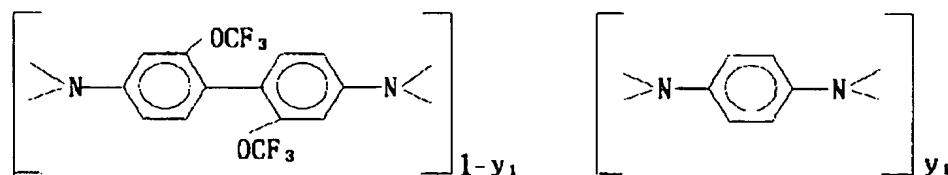
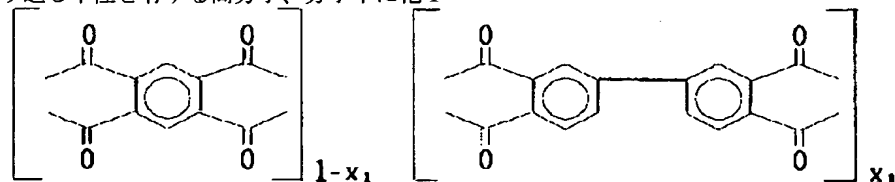


(式中、a、bおよびcは、任意の自然数を表す。)で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化11

【化11】



で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化1

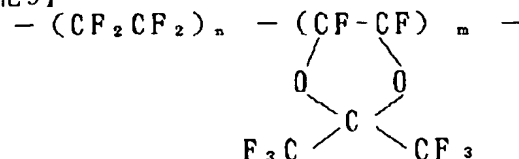


(式中、 $x_1$ 、 $y_1$ は、0以上1以下の数を表す。)で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化14

表し、 $R'$ はアルキル基を表し、 $p$ は0、1または2を表す。また、 $p$ が2のとき、 $R$ は同一でも相異なってもよい。)で表されるアルコキシシランの重合体である、請求項5記載の低誘電率樹脂組成物。

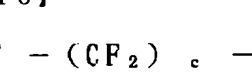
【請求項7】前記低誘電率膜材料は、分子中に化9

【化9】

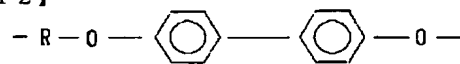


(式中、 $m$ 、 $n$ は、任意の自然数を表す。)で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化10

【化10】

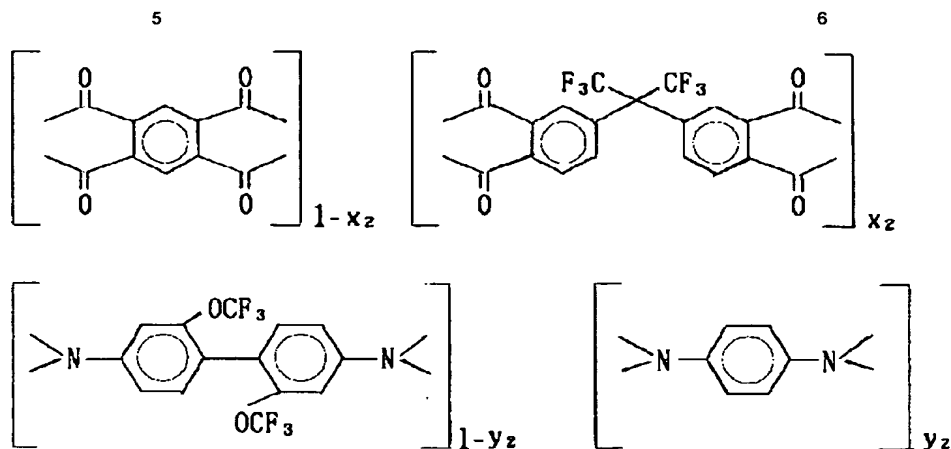


【化12】



で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化13

【化13】



(式中、 $x_2$ 、 $y_2$  は、0 以上 1 以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、環状フッ素樹脂、テフロン、フッ化アリアルエーテル樹脂、アリアルエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物およびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である、請求項 5 記載の低誘電率樹脂組成物。

【請求項 8】前記シランカップリング剤は、式  $R^1 \text{Si} X_3$  または  $R^1 R^2 \text{Si} X_2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ独立して置換基を有していてもよい低級アルキル基を表し、 $X$  は加水分解性基を表す。) で表される化合物である、請求項 5 記載の低誘電率樹脂組成物。

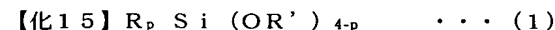
【請求項 9】前記シリコン系多孔質膜材料と前記低誘電率膜材料の混合比は、6 : 4 ~ 4 : 6 であり、シランカップリングの混合割合は、全重量の 10% 以下である、請求項 5 記載の低誘電率樹脂組成物。

【請求項 10】シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料を含有する低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50 ~ 200℃ で乾燥し、次いで 300 ~ 500℃ で焼成する、低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 11】前記低誘電率膜は、比誘電率が 3.0 以下の膜である、請求項 10 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

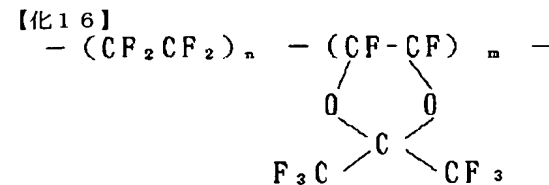
【請求項 12】前記シリコン系多孔質膜は、空隙率が 50% 以上の膜である、請求項 10 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 13】前記シリコン系多孔質膜材料は、一般式 (1)



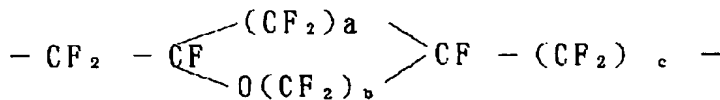
(式中、 $R$  は、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 $R'$  はアルキル基を表し、 $p$  は 0、1 または 2 を表す。また、 $p$  が 2 のとき、 $R$  は同一でも相異なってもよい。) で表されるアルコキシシランの重合体である、請求項 10 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 14】前記低誘電率膜材料は、分子中に化 16



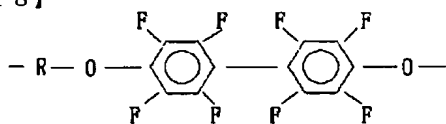
(式中、 $m$ 、 $n$  は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 17

【化 17】



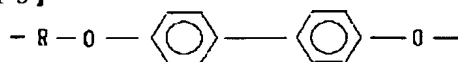
(式中、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 18

【化 18】



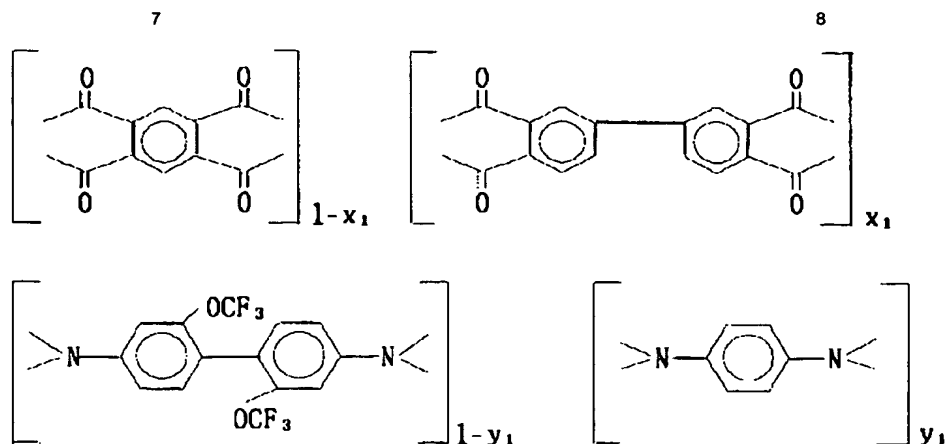
で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 1

【化 19】



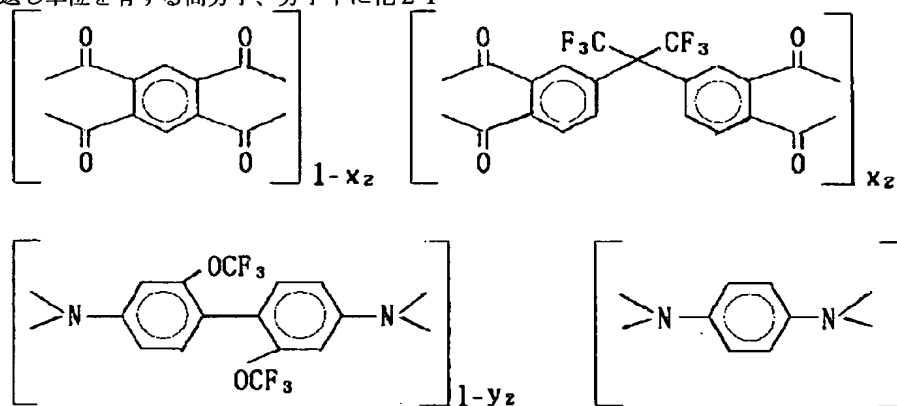
で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 20

【化 20】



(式中、 $x_1$ 、 $y_1$  は、0 以上 1 以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 2 1

【化 2 1】



(式中、 $x_2$ 、 $y_2$  は、0 以上 1 以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、環状フッ素樹脂、テフロン、フッ化アリアルエーテル樹脂、アリアルエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物およびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である、請求項 10 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 15】前記シリコン系多孔質膜材料と前記低誘電率膜材料との混合比は、6 : 4 ~ 4 : 6 である、請求項 10 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 16】シリコン系多孔質膜材料、低誘電率膜材料およびシランカップリング剤を含有する低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50 ~ 200℃で乾燥し、次いで 300 ~ 500℃で焼成する、低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 17】前記低誘電率膜は、比誘電率が 3.0 以下の膜である、請求項 16 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 18】前記シリコン系多孔質膜材料は、空隙率が 50% 以上の材料である、請求項 16 記載の低誘電率

絶縁膜の形成方法。

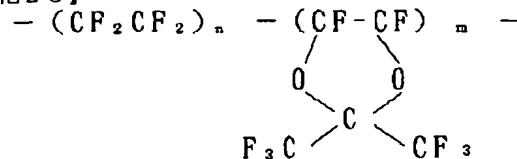
【請求項 19】前記シリコン系多孔質膜材料は、一般式 (1)

【化 2 2】 $R_p Si(OR')_{4-p} \cdots (1)$

(式中、R は、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R' はアルキル基を表し、p は 0、1 または 2 を表す。また、p が 2 のとき、R は同一でも相異なってもよい。) で表されるアルコキシシランの重合体である、請求項 16 記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項 20】前記低誘電率膜材料は、化 2 3

【化 2 3】

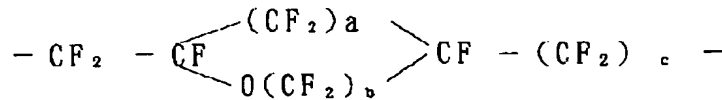


(式中、m、n は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 2 4

【化 2 4】

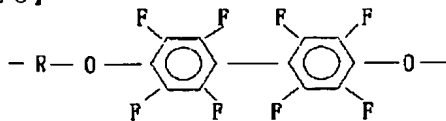
9

10

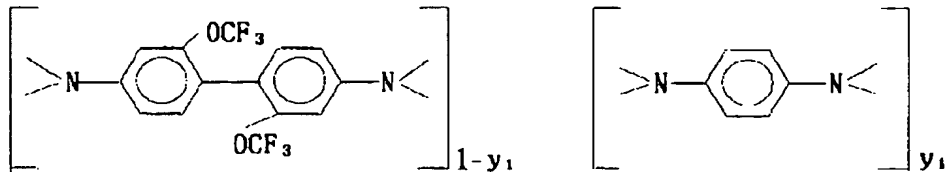
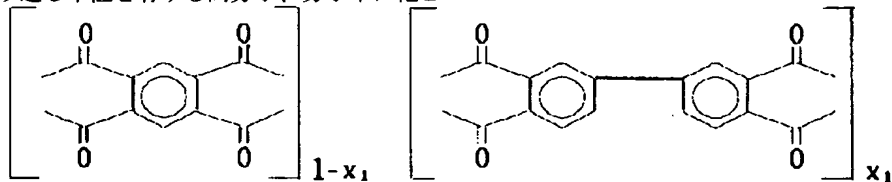


(式中、a、bおよびcは、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化25

【化25】

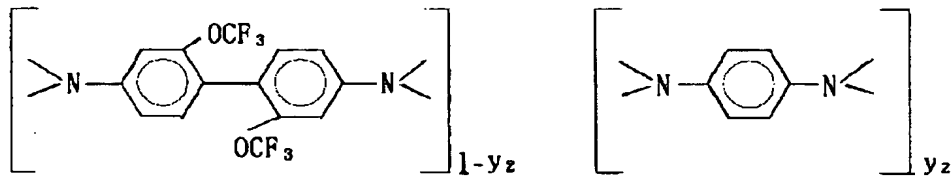
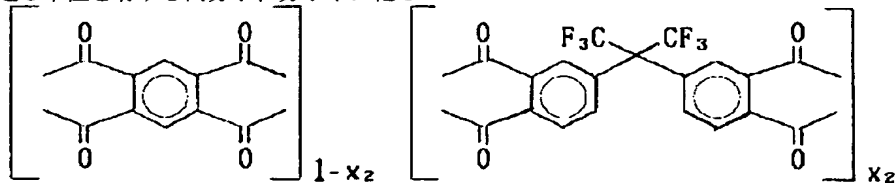


で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化2



(式中、 $x_1$ 、 $y_1$  は、0以上1以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化28

【化28】

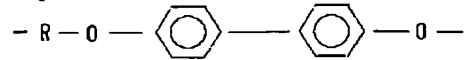


(式中、 $x_2$ 、 $y_2$  は、0以上1以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、環状フッ素樹脂、テフロン、フッ化アリアルエーテル樹脂、アリアルエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物およびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる1種または2種以上である、請求項16記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項21】 前記シランカップリング剤は、式 $R^1 SiX_3$  または $R^1 R^2 SiX_2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ独立して置換基を有していてもよい低級アルキル基を表し、Xは加水分解性基を表す。) で表される化

6

【化26】



で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化2

10

【化27】

合物である、請求項16記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

【請求項22】 前記シリコン系多孔質膜材料と前記低誘電率膜材料との混合比は、6:4~4:6であり、シランカップリングの混合割合は、全重量の10%以下である、請求項16記載の低誘電率絶縁膜の形成方法。

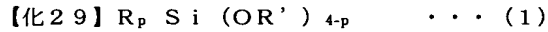
【請求項23】 半導体装置の層間絶縁膜として、シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料を含有する低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50~200℃で乾燥し、次いで300~500℃で焼成することにより低誘電率絶縁膜を形成する工程を有する、半導体装置の製造方法。

50

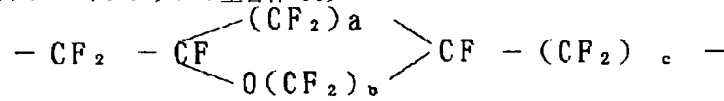
【請求項 24】前記低誘電率膜は、比誘電率が 3.0 以下の膜である、請求項 23 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 25】前記シリコン系多孔質膜材料は、空隙率が 50% 以上の材料である、請求項 23 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 26】前記シリコン系多孔質膜材料は、一般式 (1)

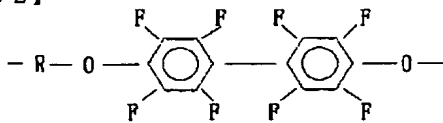


(式中、R は、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R' はアルキル基を表し、p は 0、1 または 2 を表す。また、p が 2 のとき、R は同一でも相異なってもよい。) で表されるアルコキシシランの重合体であ

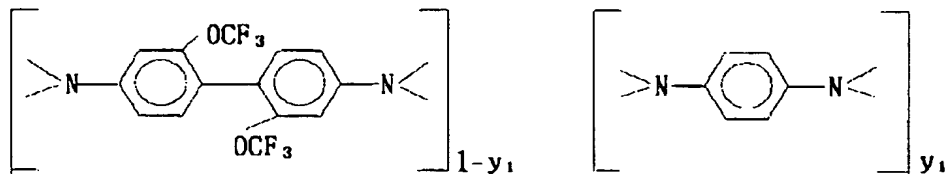
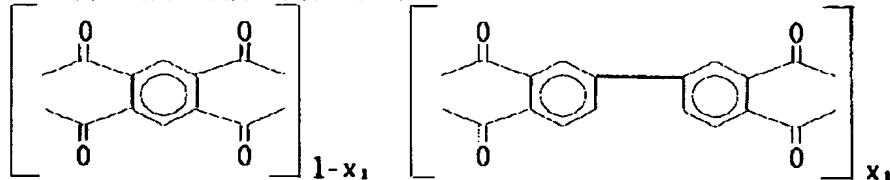


(式中、a、b および c は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 32

【化 32】



で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 3

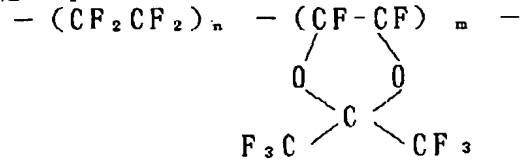


(式中、x<sub>1</sub>、y<sub>1</sub> は、0 以上 1 以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 35

る、請求項 23 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 27】前記低誘電率膜材料は、分子中に化 30

【化 30】



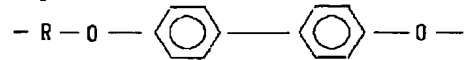
(式中、m、n は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 31

【化 31】

3

【化 33】

20

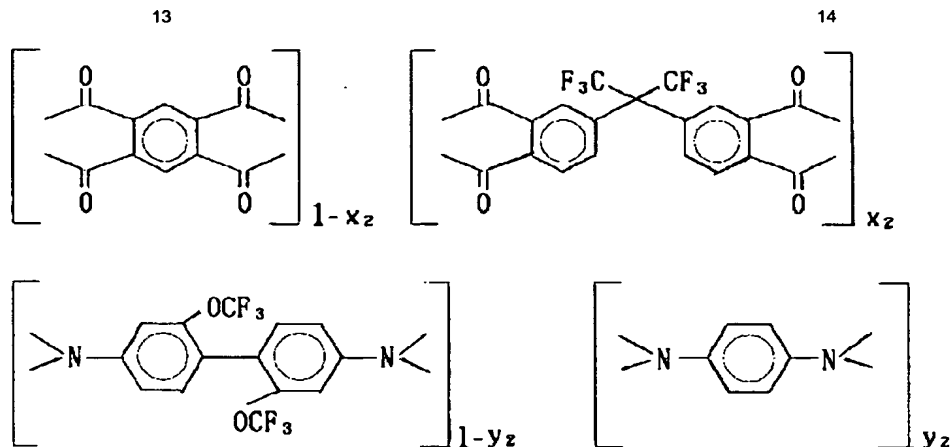


で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 34

【化 34】

【化 35】





(式中、 $x_2$ 、 $y_2$  は、0 以上 1 以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、環状フッ素樹脂、テフロン、フッ化アリアルエーテル樹脂、アリアルエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物およびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる 1 種または 2 種以上である、請求項 23 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 28】前記シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料との混合比は、6 : 4 ~ 4 : 6 である、請求項 23 記載の半導体装置の製造方法。

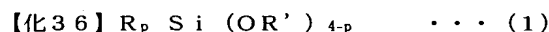
【請求項 29】半導体装置の層間絶縁膜として、シリコン系多孔質膜材料、低誘電率膜材料およびシランカップリング剤を含有する低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50 ~ 200℃で乾燥し、次いで 300 ~ 500℃で焼成することにより低誘電率絶縁膜を形成する工程を有する、半導体装置の製造方法。

【請求項 30】前記低誘電率膜は、比誘電率が 3.0 以下の膜である、請求項 29 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 31】前記シリコン系多孔質膜材料は、空隙率が 50% 以上の材料である、請求項 29 記載の半導体装

置の製造方法。

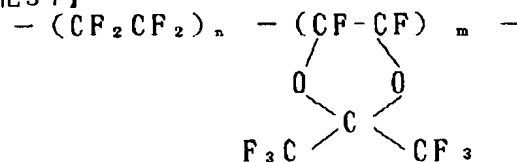
【請求項 32】前記シリコン系多孔質膜材料は、一般式 (1)



(式中、R は、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R' はアルキル基を表し、p は 0、1 または 2 を表す。また、p が 2 のとき、R は同一でも相異なってもよい。) で表されるアルコキシシランの重合体である、請求項 29 記載の半導体装置の製造方法。

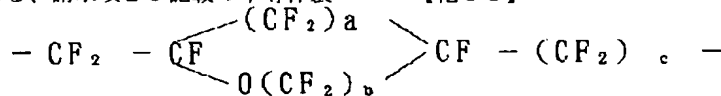
【請求項 33】前記低誘電率膜材料は、分子中に化 37

【化 37】



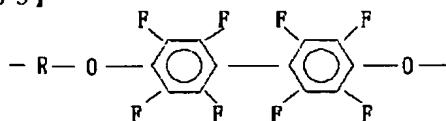
(式中、m、n は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 38

【化 38】



(式中、a、b および c は、任意の自然数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 39

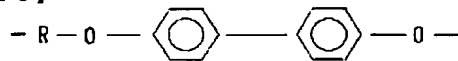
【化 39】



で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 4

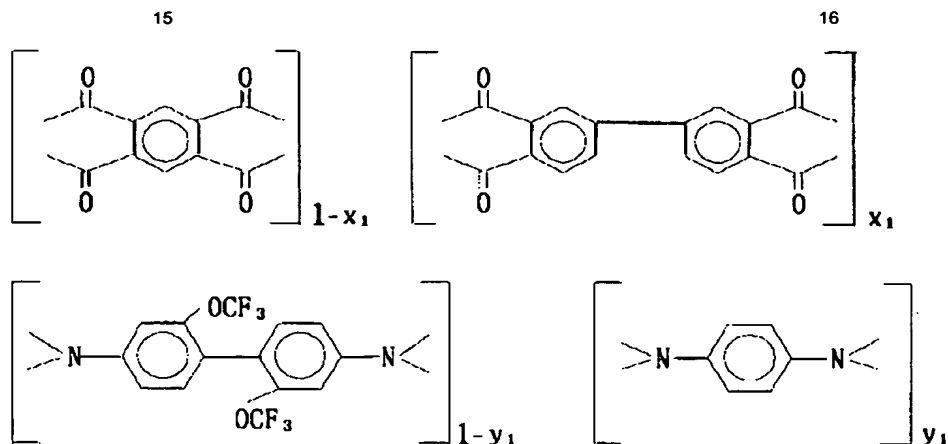
0

【化 40】



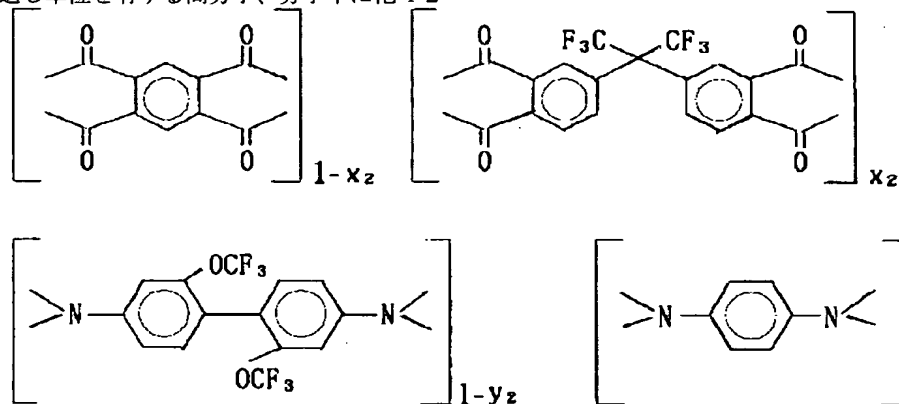
で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 41

【化 41】



(式中、 $x_1$ 、 $y_1$  は、0以上1以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化42

【化42】



(式中、 $x_2$ 、 $y_2$  は、0以上1以下の数を表す。) で表される繰り返し単位を有する高分子、環状フッ素樹脂、テフロン、フッ化アリアルエーテル樹脂、アリアルエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物およびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる1種または2種以上である、請求項29記載の半導体装置の製造方法。

【請求項34】前記シランカップリング剤は、式 $R^1 SiX_3$  または $R^1 R^2 SiX_2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい低級アルキル基を表し、 $X$ は加水分解性基を表す。) で表される化合物である、請求項29記載の半導体装置の製造方法。

【請求項35】前記シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料との混合比は、6:4~4:6であり、シランカップリングの混合割合は、全重量の10%以下である、請求項29記載の半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置の層間絶縁膜として用いる低誘電率絶縁膜形成用の低誘電率膜樹脂組成物、該組成物を塗布、乾燥、焼成することの特徴とする低誘電率絶縁膜の形成方法、及び該低誘電率絶縁膜を層間絶縁膜として形成する工程を有する半導体装

置の製造方法に関する。特に、本発明は、0.25 $\mu m$ 以下のデバイスプロセスに好適に用いられる半導体装置の層間絶縁膜の形成技術に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の半導体装置の微細化、低消費電力化および高速化等の要求に伴い、それらを実現するための手段の一つとして、層間絶縁膜を低誘電率化することにより配線間容量を下げるための検討がなされている。

【0003】現在市販あるいは開発されている一般の低誘電率膜材料の多くは、炭素原子およびフッ素原子を含有させることで比誘電率の低減化が試みられており、現在のところ、比誘電率1.5~2.5程度のものが実現している。

【0004】例えば、有機SOG(モノメチルトリヒドロキシシラン縮合物)、ポリイミド、ポリパラキシリレン等の炭素原子を含む有機系低誘電率膜材料では、分子中に炭素原子、すなわちアルキル基を含させることで材料の密度を下げ、分子自身の分極率を低くすることで、低誘電率化が図られている。

【0005】また、これらの材料は、単に誘電率が低いだけでなく、十分とは言えないが程度の耐熱性を有している。例えば、有機SOGは、分子中にシロキサン構造をもつことにより、ポリパラキシリレンは、ベンゼン環を有するポリマー構造をもつことにより、ある程度

の耐熱性が付与されていると考えられる。

【0006】一方、フッ素原子を含有する低誘電率体としては、 $\text{Si-O-F}$  が有名である。この材料は、 $\text{Si-O-Si}$  結合の末端をフッ素原子により終端させるとこで、密度が下げられており、ある程度の耐熱性も有している。

【0007】また、最近では、従来から用いられているホウ素化合物を用いた低誘電率化も検討されている。ホウ素化合物も前述のフッ素原子と同様にホウ素自身の分極率が低いこと、 $\text{Si-O-Si}$  というネットワークが短くなること、低密度化されることなどにより、誘電率を低く抑えることができる。

【0008】本発明に関連する文献として、特開平 1-235254 号公報には、半導体素子を形成した半導体基板上に多孔質絶縁膜を介して多層に金属配線を形成した半導体装置が記載されている。そこでは、酸化ナトリウムあるいは酸化カルシウムと二酸化珪素、二酸化珪素と酸化ホウ素の混合物等の塩基性酸化物と酸性酸化物の混合物を絶縁膜として堆積させ、次に熱処理を施し、塩基性酸化物あるいは酸性酸化物のみを析出させた後、析出した酸化物のみを溶出させて多孔を形成させている。

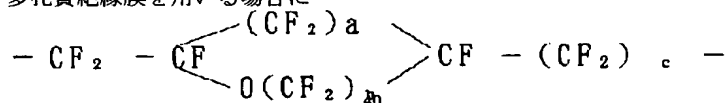
【0009】

【発明が解決しようとする課題】前述した低誘電率膜材料の中で、有機系の低誘電率膜は無機系の低誘電率膜と比較すると耐熱性に劣る。耐熱性が悪いと、半導体装置内部の発熱により有機膜が変形し易くなるので、信頼性の高い半導体装置を得ることができない。

【0010】一方、耐熱性を得るために耐熱構造を有機ポリマーの中に取り込むと、誘電率が上昇してしまうという問題がある。

【0011】また、フッ素原子を含有する  $\text{Si-O-F}$  等の無機フッ素系低誘電率体を用いる場合には、半導体製造プロセスにおける微量のフッ素（系）ガスの発生によって、フッ素（系）ガスが半導体装置内の金属材料を腐食するおそれがあり、好ましくない。

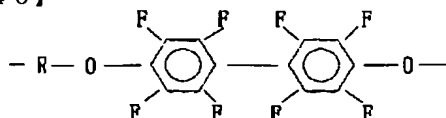
【0012】さらに、前記特開平 1-235254 号公報記載の発明のように、多孔質絶縁膜を用いる場合に



【0020】（式中、 $a$ 、 $b$  および  $c$  は、任意の自然数を表す。）で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 46

【0021】

【化 46】



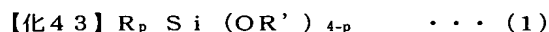
は、エッチング時のエッチングガスや基板洗浄時の洗浄液が絶縁膜の孔に入り込み、絶縁膜を内部から劣化させるおそれがある。

【0013】そこで、本発明は、かかる事情に鑑み、耐熱性に優れかつ低誘電率の低い絶縁膜材料、低誘電率絶縁膜の形成方法及び微細な配線構造を有し、信頼性の高い、配線間の静電容量の少ない該低誘電率絶縁膜を層間絶縁膜とする半導体装置を提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を達成すべく、シリコン系多孔質膜材料および低誘電率膜材料を含有する、半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物を提供する。

【0015】前記シリコン系多孔質膜材料としては、一般式 (1)

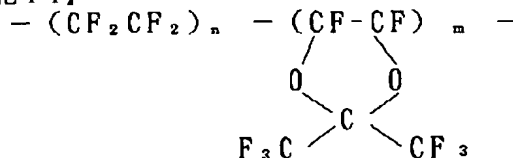


（式中、 $R$  は、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、 $R'$  はアルキル基を表し、 $p$  は 0、1 または 2 を表す。また、 $p$  が 2 のとき、 $R$  は同一でも相異なっているてもよい。）で表されるアルコキシシランの重合体であるのが好ましい。

【0016】また、前記低誘電率膜材料としては、分子中に化 44

【0017】

【化 44】



【0018】（式中、 $m$ 、 $n$  は、任意の自然数を表す。）で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 45

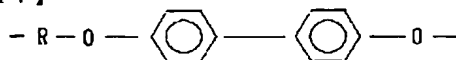
【0019】

【化 45】

【0022】で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 47

【0023】

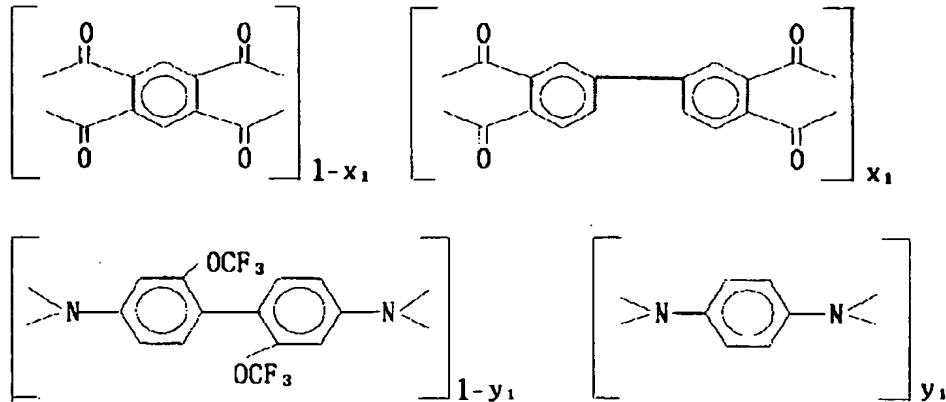
【化 47】



【0024】で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化 48

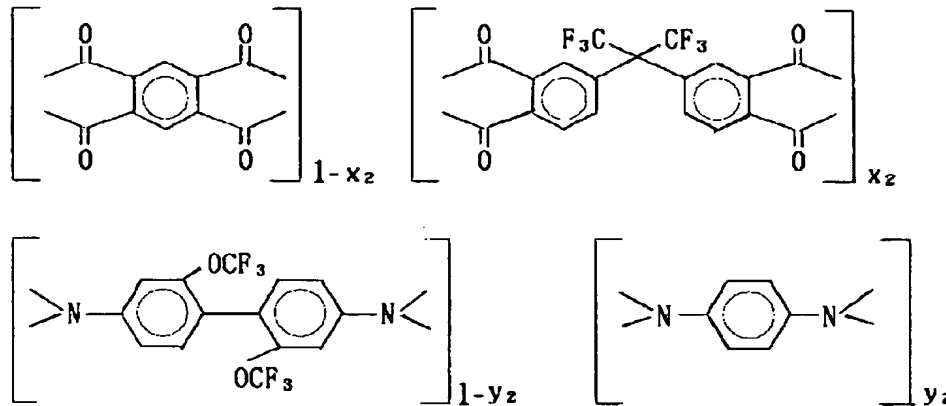
【0025】

【化48】



【0026】（式中、 $x_1$ 、 $y_1$  は、0以上1以下の数を表す。）で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化49

【0027】  
【化49】



【0028】（式中、 $x_2$ 、 $y_2$  は、0以上1以下の数を表す。）で表される繰り返し単位を有する高分子、環状フッ素樹脂、テフロン、フッ化アリアルエーテル樹脂、アリアルエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物およびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる1種または2種以上であるのが好ましい。

【0029】前記本発明の半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物においては、シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料との混合比は、6：4～4：6であるのが好ましい。

【0030】また、前記本発明の半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物においては、シリコン系多孔質膜材料、低誘電率膜材料に加えて、シランカップリング剤を含有するのがより好ましい。

【0031】前記シランカップリング剤としては、式 $R^1SiX_3$ または $R^1R^2SiX_2$ （式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ独立して置換基を有していてもよい低級アルキル基を表し、 $X$ は加水分解性基を表す。）で表される化合物を、好ましく挙げることができる。

【0032】前記シランカップリング剤の混合割合は、好ましくは、全重量の10%以下である。

【0033】また、本発明は、シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料を含有する低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50～200℃で乾燥し、次いで300～500℃で焼成することを特徴とする、低誘電率絶縁膜の形成方法を提供する。

【0034】前記本発明の前記低誘電率絶縁膜の形成方法により形成される低誘電率膜は、好ましくは、比誘電率が3.0以下の膜であり、シリコン系多孔質膜は、空隙率が50%以上の膜である。

【0035】また、前記本発明の前記低誘電率絶縁膜の形成方法においては、シリコン系多孔質膜材料及び低誘電率膜材料に加えて、シランカップリング剤を含有する低誘電率樹脂組成物を用いるのがより好ましい。

【0036】前記本発明の前記低誘電率絶縁膜の形成方法においては、シリコン系多孔質膜材料、低誘電率膜材料及びシランカップリング剤は、前記本発明の低誘電率樹脂組成物のところで例示したのと同様のものを用いることができる。

【0037】さらに本発明は、半導体装置の層間絶縁膜として、シリコン系多孔質膜材料、低誘電率膜材料およびシランカップリング剤を含有する低誘電率樹脂組成物を基体表面に塗布した後、50～200℃で乾燥し、次

いで300～500℃で焼成することにより低誘電率絶縁膜を形成する工程を有することを特徴とする、半導体装置の製造方法をも提供する。

【0038】本発明の低誘電率絶縁膜は、有機系低誘電率膜材料と低誘電率を有しかつ耐熱性に優れるシリコン系多孔質膜材料との混合物から形成される。即ち、有機系低誘電率膜材料と低誘電率を有しかつ耐熱性に優れるシリコン系多孔質膜材料を組み合わせることにより、両者の特徴を活かし、低誘電率かつ耐熱性に優れる低誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0039】さらに、上記低誘電率樹脂組成物にシランカップリング剤を添加した場合には、有機系低誘電率膜材料とシリコン系多孔質膜材料との相溶性が改善され、均一かつ安定した構造の低誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0040】従って、本発明の半導体装置は、配線間の層間絶縁膜に低誘電率かつ耐熱性を有する、低誘電率膜材料及びシリコン系多孔質膜材料とからなる低誘電率絶縁膜を用いている。従って、配線間の静電容量が著しく低減され、耐熱性に優れる、信頼性の高い半導体装置となっている。

【0041】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。上述したように、本発明は、少なくともシリコン系多孔質膜材料及び低誘電率膜材料を含有することを特徴とする半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物、及びそれを用いる半導体装置の絶縁膜の形成方法である。

【0042】本発明の半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物は、シリコン系多孔質膜材料として、一般式 (1)

【0043】

【化50】 $R_p Si(OR')_{4-p} \cdots (1)$

(式中、Rは、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R'はアルキル基を表し、pは0、1または2を表す。また、pが2のとき、Rは同一でも異なってもよい。)で表されるアルコキシシランの重合体の少なくとも1種、好ましくは、前記一般式(1)で表されるアルコキシシラン化合物重合体の少なくとも1種を1～10重量%、及び希釈剤を含有しているのが好ましい。

【0044】前記アルコキシシラン化合物としては、例えば、 $Si(OCH_3)_4$ 、 $Si(OC_2H_5)_4$ 、 $Si(OC_3H_7)_4$ 、 $Si(OC_3H_7^i)_4$ 、 $Si(OC_4H_9)_4$ 等のテトラアルコキシシラン類、

【0045】 $CH_3Si(OCH_3)_3$ 、 $CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $CH_3Si(OC_3H_7)_3$ 、 $CH_3Si(OC_3H_7^i)_3$ 、 $CH_3Si(OC_4H_9)_3$ 、 $C_2H_5Si(OCH_3)_3$ 、 $C_2H_5Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_2H_5Si(OC_3H_7)_3$ 、 $C_2H_5$

$Si(OC_3H_7^i)_3$ 、 $C_2H_5Si(OC_4H_9)_3$ 、 $C_3H_7Si(OCH_3)_3$ 、 $C_3H_7Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_3H_7Si(OC_3H_7)_3$ 、 $C_3H_7Si(OC_3H_7^i)_3$ 、 $C_3H_7Si(OC_4H_9)_3$ 、 $C_3H_7^iSi(OCH_3)_3$ 、 $C_3H_7^iSi(OC_2H_5)_3$ 、 $C_3H_7^iSi(OC_3H_7)_3$ 、 $C_3H_7^iSi(OC_3H_7^i)_3$ 、 $C_3H_7^iSi(OC_4H_9)_3$ 、 $C_4H_9Si(OCH_3)_3$ 、 $C_4H_9Si(OC_2H_5)_3$ 、 $C_4H_9Si(OC_3H_7)_3$ 、 $C_4H_9Si(OC_3H_7^i)_3$ 、 $C_4H_9Si(OC_4H_9)_3$ 等のモノアルキルトリアルコキシシラン類、

【0046】 $HSi(OCH_3)_3$ 、 $HSi(OC_2H_5)_3$ 、 $HSi(OC_3H_7)_3$ 、 $HSi(OC_3H_7^i)_3$ 、 $HSi(OC_4H_9)_3$ 等のアルコキシシラン類、

【0047】 $H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_3H_7^i)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3Si(OC_4H_9)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NHC_3H_6Si(OCH_3)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NHC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NHC_3H_6Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NHC_3H_6Si(OC_3H_7^i)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NHC_3H_6Si(OC_4H_9)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3(CCH_3)_2SiOCH_3$ 、 $H_2N(CH_2)_3(CCH_3)_2SiOC_2H_5$ 、 $H_2N(CH_2)_3(CCH_3)_2SiOC_3H_7$ 、 $H_2N(CH_2)_3(CCH_3)_2SiOC_3H_7^i$ 、 $H_2N(CH_2)_3(CCH_3)_2SiOC_4H_9$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2Si(OC_3H_7)_3$ 、 $H_2N(CH_2)_2NH(CH_2)_2NH(CH_2)_2Si(OC_4H_9)_3$ 等のアミノアルキルアルコキシシラン類等を挙げることができる。

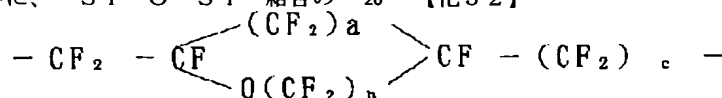
【0048】前記希釈剤としては、例えば、メタノール、エタノール等のアルコール類、酢酸エステル等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、ヘキサノール、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、フロリ

ナート類、エチレングリコールモノメチルアセテート、エチレングリコールジアセテート等のグリコールアセテート類、ヘキサン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、フロリナート類、N, N-メチル-2-ピロリドン等のアミド類等の一種または2種以上の不活性溶媒を挙げることができる。

【0049】なお、本発明の低誘電率絶縁膜形成用組成物においては、所望によりアンモニウム塩等の架橋剤が添加されていてもよい。

【0050】本発明におけるアルコキシシラン化合物の重合体は、アルコキシシラン化合物を加水分解、重縮合して製造することができる。このとき、触媒として、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、フッ酸等の無機酸、シュウ酸、マレイン酸、スルホン酸、ギ酸等の有機酸を使用することも好ましい。また、アンモニア、トリメチルアンモニウム等のトリアルキルアンモニウム等の塩基性触媒を用いることもできる。

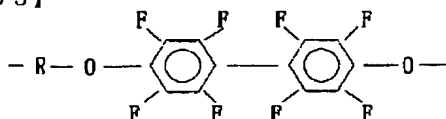
【0051】以上のようにして得られる加水分解、重縮合生成物の反応物（アルコキシシラン化合物重合体又はオリゴマー）は、分子中に、 $-Si-O-Si-$ 結合の



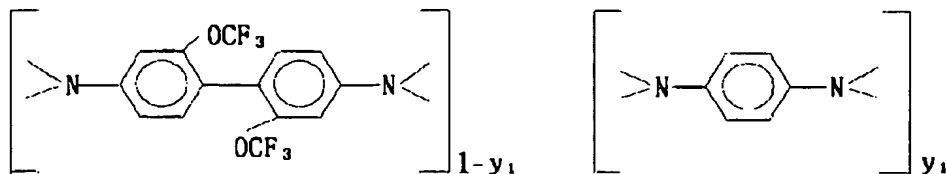
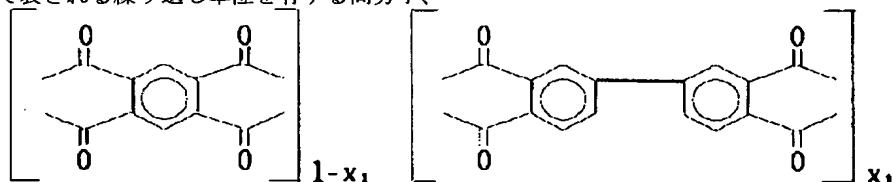
【0056】（式中、a, bおよびcは、任意の自然数を表す。）で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化53

【0057】

【化53】



【0058】で表される繰り返し単位を有する高分子、



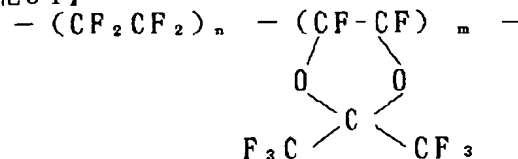
【0062】（式中、 $x_1$ ,  $y_1$  は、0以上1以下の数を表す。）で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化56

繰り返し単位構造を有する。該反応物は、そのまま使用することもできるし、溶媒を除去後、改めて前記溶媒の一種以上に溶解させて用いることもできる。

【0052】また、本発明の半導体装置の絶縁膜用低誘電率樹脂組成物は、シリコン系多孔質膜材に加えて、低誘電率膜材料を含有している。前記低誘電率膜材料としては、例えば、分子中に化51

【0053】

【化51】



【0054】（式中、m, nは、任意の自然数を表す。）で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化52

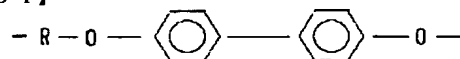
【0055】

【化52】

分子中に化54

【0059】

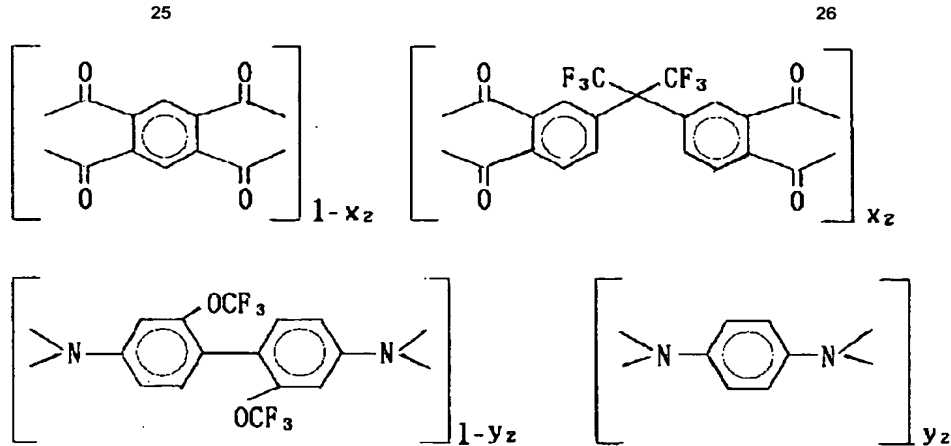
【化54】



【0060】で表される繰り返し単位を有する高分子、分子中に化55

【0061】

【化55】



【0064】(式中、 $x_2$ 、 $y_2$  は、0以上1以下の数  
を表す。)で表される繰り返し単位を有する高分子、環  
状フッ素樹脂、テフロン、フッ化アリアルエーテル樹  
脂、アリアルエーテル樹脂、ベンゾシクロブテンポリマ  
ー、ポリイミド、モノメチルヒドロキシシラン縮合物お  
よびアモルファスカーボンからなる群から選ばれる1種  
または2種以上を挙げることができる。

【0065】前記本発明の前記低誘電率樹脂組成物にお  
いては、前記シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料  
との混合比は、6:4~4:6であるのが好ましい。

【0066】前記シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜  
材料との混合比が6:4や4:6を超える場合には、シ  
リコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料の不均一な混合  
が顕著になり、均一で安定した絶縁膜の形成が困難とな  
る。

【0067】また、本発明の低誘電率樹脂組成物にお  
いては、シリコン系多孔質膜材料と低誘電率膜材料に加  
えて、シランカップリング剤をさらに含有するのがより好  
ましい。

【0068】シランカップリング剤は、樹脂組成物全重  
量の10%以下の割合、好ましくは1~10重量%の割  
合で添加するのが好ましい。シランカップリング剤の添  
加量が10%を越えると、シランカップリング剤は高誘  
電率物質であるため、形成される絶縁膜の誘電率が高く  
なる。一方、1%未満の添加ではシランカップリング剤  
の添加効果に乏しくなる。

【0069】シランカップリング剤を用いるのは、低誘  
電率膜材料とシリコン系多孔質膜材料とは一般に相溶性  
に乏しく、この混合物の相分離を防止するためである。  
シランカップリング剤は、その分子中に疎水性部分(R  
やR')と親水性部分(ハロゲン原子、アルコキシ基  
等)を有し、疎水性の低誘電率膜と親水性のシラン系多  
孔質膜材料の両者に相溶性を有する性質を持つ。

【0070】前記シランカップリング剤としては、一般  
式:  $R^1 \text{Si}X_3$  又は  $RR^2 \text{Si}X_2$  で表される化合物  
を好ましく用いることができる。ここで、 $R^1$ 、 $R^2$   
は、それぞれ独立して、アミノ基、メルカプト基、置  
換基を有していてもよいフェニル基、アルコキシカルボ

ニル基、エポキシ基等の置換基を有していてもよいアル  
キル基、アルケニル基またはアルキニル基を表し、Xは  
ハロゲン原子、アルコキシ基等の加水分解性基を表す。

【0071】かかるシランカップリング剤として、例え  
ば、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリス(2-メ  
トキシエトキシ)シラン、3-メタクリロキシプロピル  
トリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメ  
トキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)  
エチルトリメトキシシラン、N-フェニル-3-ア  
ミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプト  
プロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリ  
メトキシシラン等を挙げることができる。

【0072】本発明の低誘電率樹脂組成物は、通常、メ  
タノール、エタノール等のアルコール類、酢酸エステル  
等のエステル類、アセトン、メチルエチルケトン、メチ  
ルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、  
ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素類、  
ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、  
フロリナート類等の不活性溶媒により希釈して用いられ  
る。

【0073】本発明の低誘電率絶縁膜の形成方法は、前  
記低誘電率絶縁膜形成用組成物を基板表面に塗布した  
後、50~200℃で乾燥し、次いで300~500℃  
で焼成することを特徴とする。

【0074】乾燥温度は、用いる溶剤の沸点以上~25  
0℃、好ましくは、50~200℃である。乾燥温度が  
50℃未満の場合には、溶剤が残存するおそれがあり、  
一方、250℃を超えると成膜材料が酸化され膜質が劣  
化するおそれがある。

【0075】焼成温度は300~500℃が好ましい。  
この温度は、アルコキシシラン重合体(アルコキシシラ  
ンのオリゴマー等)の架橋反応(重合反応)を十分に進  
行せしめる温度である。焼成は、酸化反応を防止するた  
めに、窒素等の不活性ガス雰囲気下、あるいは酸素フリ  
ーの高真空下で行われる。なお、重合に酸素を必要とす  
る材料を用いる場合には、必要量の酸素ガス存在下に焼  
成を行う。

【0076】また、基体への塗布の方法としては、例え

ば、一般に市販されているスピンコータを用いるスピンコート法を用いることができる。尚、基板への塗布量は、絶縁膜として用いる適用箇所により任意の量を選択することができる。

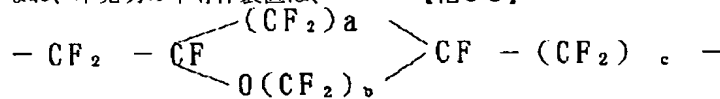
【0077】上記低誘電率絶縁膜の形成方法の発明においては、シリコン系多孔質膜材料、低誘電率膜材料及びシランカップリング剤は、前記低誘電率樹脂組成物で列記したものと同様のものを好ましく使用することができる。

【0078】以上のようにして形成される低誘電率絶縁膜は、比誘電率(ε)が3.0以下、好ましくは2.5以下となる。従って、従来、低誘電率であるが耐熱性に問題があった有機系の低誘電率膜材料にシリコン系多孔質膜材料を加えることにより、低誘電率を維持しつつ耐熱性をも有する低誘電率絶縁膜を得ることができる。

【0079】また、シリコン系多孔質膜は空隙率が50%以上となるのが好ましい。該空隙率が50%以上の膜では、比誘電率が2.5以上と高く、混合する有機膜よりも比誘電率が高くなり、本発明の主旨である有機膜との混合により耐熱性のよい低誘電率絶縁膜が得られなく

なる。

【0080】上記低誘電率絶縁膜形成方法は、該誘電率絶縁膜を層間絶縁膜とする半導体装置の製造に好ましく適用することができる。なお、本発明の半導体装置は、



【0087】(式中、a, b, cは任意の自然数を表す。)で表される繰り返し構造を有するフッ素樹脂材料(モノマーあるいはオリゴマー)を用意する。具体的には、前者として、一般にPTFEと呼ばれるテフロンあるいはアモルファステフロン(デュポン社の商品名)を、後者として、サイトップ(旭硝子社の商品名)等の材料を挙げることができる。これらの材料の耐熱温度は約350℃を示し、比誘電率は2.0程度である。

【0088】次いで、この材料に、一般式(1)

【0089】

【化59】 $R_p Si(OR')_{4-p} \cdots (1)$

(式中、Rは、置換基を有していてもよいアルキル基を表し、R'はアルキル基を表し、pは0, 1または2を表す。また、pが2のとき、Rは同一でも相異なってもよい。)

【0090】で表されるアルコキシシランの重合体である、シリカ系キセログル(シリカゲル)を混合する。混合比率は、シリカ系キセログル4~6:テフロン系樹脂6~4の割合である。シリカ系キセログルは、特に限定されるものではないが、例えば、米国のナノグラス社が開発中のものを用いることができる。

【0091】該混合物は、アルコール類、エステル類、

前記層間絶縁膜を介して多層に金属配線が形成されていてもよい。

【0081】かかる低誘電率絶縁膜を層間絶縁膜として有する半導体装置は、配線間の容量が低減されているため、高速なデバイスを搭載した信頼性の高い半導体装置を得ることができる。

【0082】

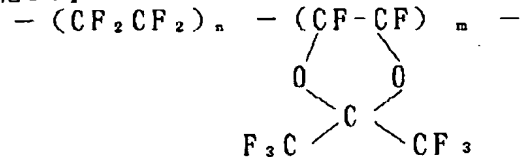
【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明する。

実施例1

【0083】先ず、低誘電率樹脂として、分子中に下記化57

【0084】

【化57】



【0085】(式中、m, nは任意の自然数を表す。)

または、分子中に下記化58

【0086】

【化58】

ケトン類、ヘキサン等の炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、フロリナート類等の不活性溶媒により希釈して用いる。

【0092】次いで、以上のようにして調製した樹脂組成物を半導体基板等の基体表面に塗布する。基体への塗布の方法としては、例えば、一般に市販されているスピンコータを用いるスピンコート法を用いることができる。尚、基板への塗布量は、絶縁膜として用いる適用箇所により任意の量を選択することができる。

【0093】前記樹脂組成物を基体表面上に塗布した後、50~200℃で乾燥し、次いで300~500℃で焼成する。50~200℃で乾燥するのは、樹脂組成物の溶媒分を揮散させるためである。また、300~500℃で焼成させるのは、キセログルと低誘電率膜材料を架橋反応(重合あるいは高分子化)させるためである。

【0094】このようにして、比誘電率が約2.0程度、耐熱温度(熱により絶縁膜に変形が生じる温度)が約400℃の低誘電率絶縁膜を得ることができる。

【0095】低誘電率膜は耐熱性に問題を有し、また、シリコン系多孔質膜材料は、機械的強度や熱伝導性、耐湿性に問題がある。本実施例によれば、有機系低誘電率



膜材料と、低誘電率を有しかつ耐熱性に優れるシリコン系多孔質膜材料とを組み合わせることにより、両者の特徴を活かし、特に低誘電率膜の耐熱性に乏しいという問題が解決される。

#### 【0096】実施例2

実施例2では、低誘電率樹脂組成物として、第1実施形態で用いた低誘電率膜材料及びシリコン系多孔質膜材料に加えて、一般に市販されているシランカップリング剤を、全重量の10%以下の割合で添加した低誘電率樹脂組成物を用いる。

【0097】前記シランカップリング剤としては、一般式： $R^1 SiX_3$  または  $R^1 R^2 SiX_2$  (式中、 $R^1$ 、 $R^2$  は、それぞれ独立して低級アルキル基を表し、 $X$  はハロゲン原子を表す。) で表される化合物を好ましく用いることができる。

【0098】次いで、以上のようにして調製した樹脂組成物を半導体基板等の基体へ塗布する。基体への塗布は、例えば、一般に市販されているスピンコートを用いるスピンコート法を用いることができる。尚、基板への

塗布量は、絶縁膜として用いる適用箇所により任意の量を選択することができる。

【0099】前記樹脂組成物を基体表面上に塗布後、50～200℃で乾燥し、次いで300～500℃で焼成する。

【0100】このようにして、比誘電率が約2.0程度、耐熱温度(熱により絶縁膜に変形が生じる温度)が約400℃の低誘電率絶縁膜を得ることができる。

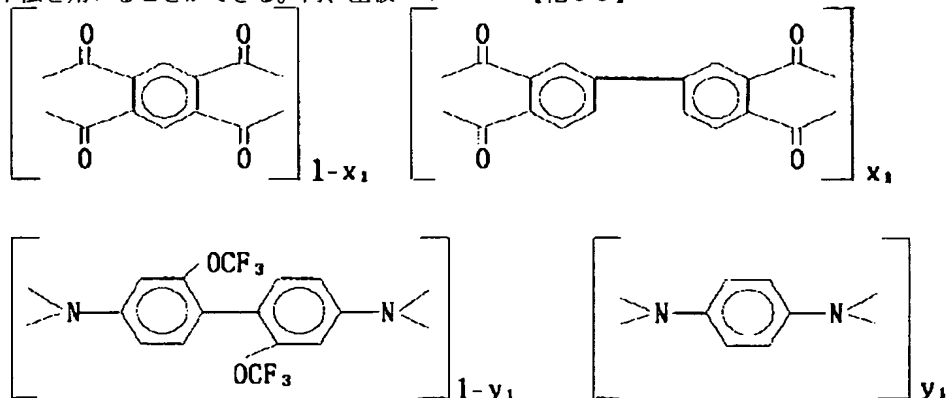
【0101】本実施例で形成される低誘電率絶縁膜は、低誘電率樹脂組成物中に、相溶性を付与すべくシランカップリング剤を用いている。従って、均一かつ安定した構造を有する低誘電率絶縁膜が形成される。

#### 【0102】実施例3

本実施例では、低誘電率膜材料として実施例1で使用したフロロカーボンの代わりに、比誘電率が2.5程度のフッ素化ポリイミドを用いる例である。先ず、フッ素化ポリイミドとして、例えば、下記化60

#### 【0103】

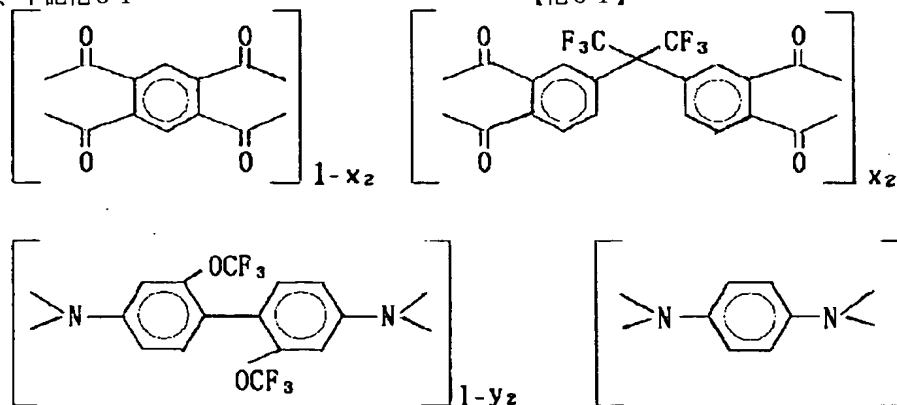
#### 【化60】



【0104】(式中、 $x_1$ 、 $y_1$  は、0以上1以下の数を表す。)や、下記化61

#### 【0105】

#### 【化61】



【0106】(式中、 $x_2$  及び  $y_2$  は、任意の数を表す。) で表される繰り返し単位構造を有するフッ素化ポリイミドのプレポリマー(モノマーまたはオリゴマー)を準備する。なお、フッ素化ポリイミドとしては、上記の化合物に特に限定されることなく、比誘電率が2.5

以下のポリイミドであれば好ましく用いることができる。

【0107】次に、実施例1と同様にして、上記フッ素化ポリイミドのプレポリマー(モノマー若しくはオリゴマー)、シリカ系のキセロゲル及びシランカップリング

剤を混合して低誘電率樹脂組成物を調製する。

【0108】次いで、前記樹脂組成物を基体表面上に塗布後、50～200℃で乾燥し、次いで300～500℃で焼成する。

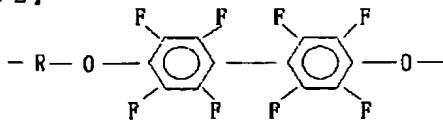
【0109】以上のようにして、比誘電率が2.3程度、耐熱温度が約450℃の低誘電率絶縁膜を形成される。

#### 【0110】実施例4

実施例4は、低誘電率膜材料として、フッ素化ポリアールエーテル（フッ素化アールエーテル樹脂）を用いる例である。先ず、分子中に下記化62

#### 【0111】

#### 【化62】



【0112】で表されるフッ素化アールエーテルの繰り返し単位構造を有する高分子（例えば、FLARE（商品名）で知られているものがある。）のプレポリマー（モノマーまたはオリゴマー）を用意する。

【0113】次いで、実施例1と同様にして、上記フッ素化ポリアールエーテルのプレポリマー（モノマー若しくはオリゴマー）、シリカ系のキセログル及びシランカップリング剤を混合して低誘電率樹脂組成物を調製する。

【0114】次に、前記で調製した樹脂組成物を基体表面上に塗布した後、50～200℃で乾燥し、次いで300～500℃で焼成する。

【0115】以上のようにして、比誘電率が2.3程度、耐熱温度が約500℃の低誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0116】なお、本実施例では、上記フッ素化ポリアールエーテルを用いているが、これらに限定されることなく、ポリアールエーテル、環状フッ素樹脂、BCB膜（ベンゾシクロブテンポリマー）、ポリイミド膜、有機SOG（モノメチルトリヒドロキシシラン縮合物）膜のほか、アモルファスカーボン膜等の低誘電率膜材料を用いることもできる。

#### 【0117】実施例5

実施例5は、本発明の低誘電率絶縁膜を層間絶縁膜とする半導体装置の製造例である。

【0118】先ず、図1（a）に示すように、シリコン半導体基板1に、図示しない素子分離領域を形成し、図示しないゲート電極等の半導体素子を形成したのち、例えば、 $\text{SiH}_4-\text{O}_2$ を用いたCVD法（Chemical Vapour Deposition法）等により、全面に酸化シリコン膜2を、例えば、膜厚500nmで成膜する。

【0119】次いで、図1（b）に示すように、全面に

金属配線材料を堆積させる。金属配線材料としては、アルミニウム、Al-Si等のアルミニウム系合金、銅、銅系合金、タングステン、W-Si等のタングステン系合金、チタニウム、チタニウム化合物等の導電性材料を例示することができる。配線材料の堆積方法としては、スパッタリング法、蒸着法、CVD法等を挙げることができる。

【0120】次に、図1（c）に示すように、全面にレジスト膜4を成膜し、所定のパターニングを行い、配線層3を形成する。パターニングは、一般的なレジストプロセスおよびエッチングプロセスを用いることができる。

【0121】続いて、図2（d）に示すように、実施例2で調製した低誘電率樹脂組成物を、実施例1と同様にして塗布、乾燥、焼成させることにより、低誘電率絶縁膜5を、例えば、膜厚500nmで形成する。成膜装置には、一般的な塗布装置（スピンコーター等）を用いることができる。スピンコート条件は、500rpm（10sec）、3000rpm（60sec）を連続して行い、引き続き、150℃で5分間及び250℃で5分間の焼成をプレートヒーターで行う。

【0122】最後に、400℃で30分間、窒素雰囲気下でアニール（焼成）を行う。アニールは、例えば、市販の拡散炉を用いて行うことができる。なお、本実施形態で用いる有機膜材料は、全て粘性を2.0cStに調整してある。すなわち、この粘性に調整しておけば、すべて同条件の低誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0123】次いで、図2（e）に示すように、前記低誘電率絶縁膜5上に、酸化シリコン膜（中間層）6を、膜厚10nmで形成する。成膜は、例えば、酸化力の弱い $\text{SiH}_4-\text{N}_2\text{O}$ ガスを用い、温度350℃、圧力1kPaという条件で、市販のCVD装置により行うことができる。なお、この中間層は、上層配線層と下層配線層を接続するビアホール形成時のエッチングマスクとして用いるために設けられる。

【0124】さらに、図2（f）に示すように、前記酸化シリコン膜6の上に、厚い膜厚の酸化シリコン膜7を、例えば、プラズマCVD法により成膜することにより、本発明の半導体装置を製造することができる。酸化シリコン膜7の成膜は、例えば、TEOS（テトラエトキシシラン）- $\text{O}_2$ ガスを用い、市販の枚葉式プラズマCVD装置を用いて行うことができる。

【0125】以上のようにして本実施例で製造される半導体装置は、配線間の層間絶縁膜に低誘電率かつ耐熱性を有する、低誘電率膜材料及びシリコン系多孔質膜材料とからなる低誘電率絶縁膜を用いている。従って、配線間の静電容量が著しく低減され、耐熱性に優れる、信頼性の高い半導体装置となっている。

【0126】また、低誘電率樹脂組成物にシランカップリング剤を添加しているので、均一かつ安定した層間絶

縁膜を形成することができ、特に微細な配線構造を有する半導体装置の製造に好ましく適用することができる。

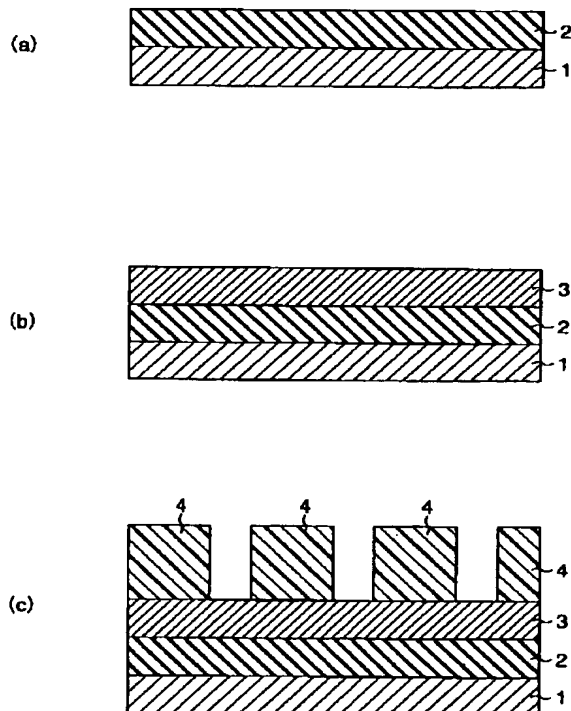
#### 【0127】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明は、低誘電率膜材料とシリコン系多孔質膜材料とを混合して低誘電率樹脂組成物を調製し、該組成物を基体上に塗布、乾燥、焼成することにより低誘電率絶縁膜を形成するものである。

【0128】本発明の低誘電率絶縁膜は、有機系低誘電率膜材料と低誘電率を有しかつ耐熱性に優れたシリコン系多孔質膜材料との混合物から形成されるものである。即ち、有機系低誘電率膜材料と低誘電率を有しかつ耐熱性に優れたシリコン系多孔質膜材料を組み合わせることにより、両者の特徴を活かし、低誘電率かつ耐熱性に優れた低誘電率絶縁膜を形成することができる。

【0129】さらに、上記低誘電率樹脂組成物にシランカップリング剤を添加した場合には、有機系低誘電率膜材料とシリコン系多孔質膜材料との相溶性が改善され、均一かつ安定した構造の低誘電率絶縁膜を形成することができる。

【図1】



【0130】従って、本発明の半導体装置は、配線間の層間絶縁膜に低誘電率かつ耐熱性を有する、低誘電率膜材料及びシリコン系多孔質膜材料とからなる低誘電率絶縁膜を用いている。従って、配線間の静電容量が著しく低減され、耐熱性に優れた、信頼性の高い半導体装置である。

#### 【図面の簡単な説明】

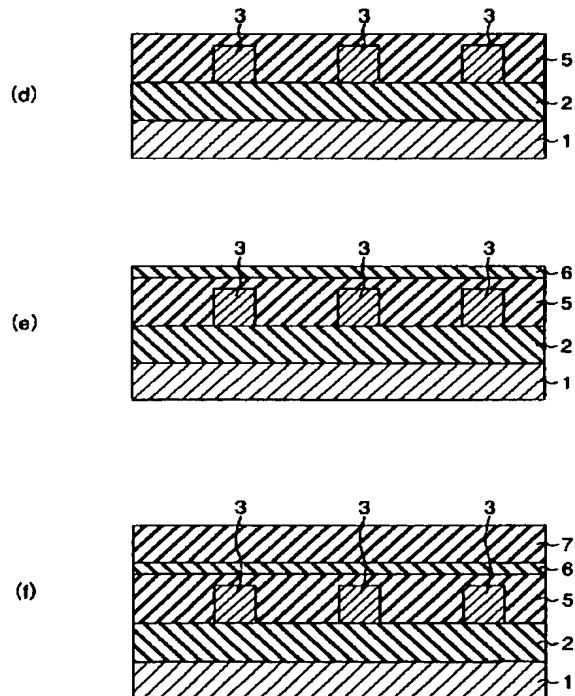
【図1】図1は、本発明の半導体装置の製造方法の主要製造工程である。(a)は、基板上に酸化シリコン膜を形成した図であり、(b)は、全面に配線材料を堆積した図であり、(c)は、レジスト膜を成膜後、所定のパターニングを行った図である。

【図2】図2は、本発明の半導体装置の製造方法の主要製造工程である。(d)は、低誘電率絶縁膜を成膜した図であり、(e)は、薄い酸化シリコン膜(中間層)を形成した図であり、(f)は、さらに酸化シリコン膜を成膜した図である。

#### 【符号の説明】

1…シリコン基板、2、6、7…酸化シリコン膜、3…配線膜、4…レジスト膜、5…低誘電率絶縁膜

【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C O 8 L 83/04		C O 8 L 83/04	
H O 1 L 21/768		H O 1 L 21/90	S
F ターム (参考)	4J002 BD15X BE04X BE06X CE00X CM04X CP03W CP06X EX016 EX026 EX036 FD096 FD20X GQ05 5F033 HH08 HH09 HH11 HH12 HH18 HH19 HH28 HH33 PP06 PP15 PP19 RR04 RR22 RR23 RR24 SS01 SS02 SS04 SS11 SS15 SS22 TT04 XX12 XX24 XX27 5F058 AA10 AC03 AC05 AD05 AD06 AD10 AF04 AG01 AH02		